

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09257565 A**

(43) Date of publication of application: **03.10.97**

(51) Int. Cl

G01J 1/02

(21) Application number: **08071983**

(22) Date of filing: **27.03.96**

(71) Applicant: **TECH RES & DEV INST OF JAPAN
DEF AGENCY NEC CORP**

(72) Inventor: **WADA HIDEO
NAGASHIMA MITSUHIRO
MORI TORU
ODA NAOKI**

(54) **VANADIUM OXIDE THIN FILM AND BOLOMETER
TYPE INFRARED RAY SENSOR USING THIS FILM**

bolometer type infrared ray sensor.

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a vanadium oxide thin film, which has a temperature change factor of resistivity at the same degree with vanadium dioxide (VO₂) in the vanadium oxide and which does not generate the metal - semi-conductor transition with a change of the crystal structure in a temperature from freezing point to 100°C or more, and to provide an infrared ray sensor, which can be used in the high temperature condition at 100°C or more without generating a crack and peeling, by using this thin film as the material for

SOLUTION: In a vanadium oxide thin film obtained by reducing vanadium pentoxide, which is manufactured by sputtering or sol-gel method and which is treated by heating in the air, with the argon-hydrogen mixture gas, in the case where vanadium oxide is expressed with VO_x, range of the (x) satisfies 1.875<(x)<2.0. This thin film does not have metal-semi - conductor transition near 70°C unlike a typical VO₂ thin film. This material is used for the material for bolometer type infrared ray sensor.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-257565

(43)公開日 平成9年(1997)10月3日

(51)Int.Cl.⁶

G 0 1 J 1/02

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 1 J 1/02

技術表示箇所

C

R

審査請求 有 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-71983

(22)出願日 平成8年(1996)3月27日

(71)出願人 390014306

防衛庁技術研究本部長

東京都世田谷区池尻1丁目2番24号

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 和田 英男

東京都中野区東中野3丁目16-28-101

(72)発明者 長嶋 満宏

埼玉県岩槻市府内1-7-82

(74)代理人 弁理士 池田 憲保

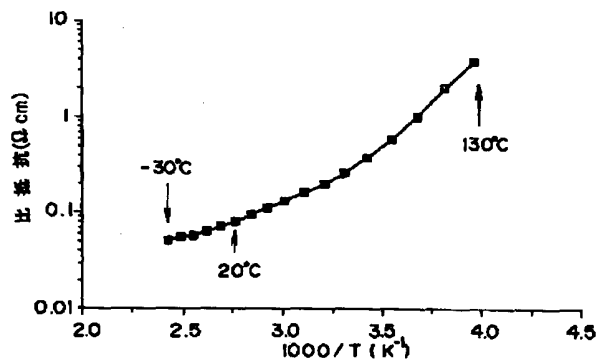
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化バナジウム薄膜及びそれを用いたボロメータ型赤外線センサ

(57)【要約】

【課題】 酸化バナジウムの中で二酸化バナジウム (VO_2) と同程度の比抵抗の温度変化率を有し、かつ氷点下温度から 100°C を超える温度範囲まで結晶構造の変化を伴う金属-半導体転移を起こさない酸化バナジウム薄膜と、この薄膜をボロメータ型赤外線センサ用材料として用いることによりクラックも剥離も起こさず、かつ 100°C 以上の高温まで使用できる赤外線センサを提供する。

【解決手段】 スパッタ法又はゾルゲル法で作製し空気中で熱処理した五酸化バナジウム薄膜をアルゴン-水素混合ガスによって還元した酸化バナジウム薄膜において、該酸化バナジウムを VO_x と表したときに x の範囲が $1.875 < x < 2.0$ を満たす酸化バナジウム薄膜である。また、この薄膜は、典型的な VO_2 薄膜のように 70°C 付近に金属-半導体転移を持たない。この材料をボロメータ型赤外線センサ用材料として適用する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ボロメータ型赤外線センサに用いる酸化バナジウム薄膜において、前記酸化バナジウムを VO_x と表したときに x の範囲が $1.875 < x < 2.0$ を満たすことを特徴とする酸化バナジウム薄膜。

【請求項2】 請求項1記載の酸化バナジウム薄膜において、 $-30^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ の範囲において、金属-半導体転移を伴わず、かつ $-1\%/K$ を超える 25°C での比抵抗の温度変化率を備えていることを特徴とする酸化バナジウム薄膜。

【請求項3】 請求項1又は2記載の酸化バナジウム薄膜を半導体基板上に形成してなることを特徴とするボロメータ型赤外線センサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化バナジウム薄膜及びそれを用いたボロメータ型赤外線センサに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、室温動作のボロメータ型赤外線センサ材料としては、酸化チタン(TiO_x)、二酸化バナジウム(VO_2)などがよく使われてきた(B. E. Cole et. al., 米国特許第5286976号, 二木久夫セラミック半導体 エレセラ出版委員会編(1978)第99頁, Guzman et. al.: Materials Research Bulletin 29(1994)第509頁, 及びJerominek et. al.: Optical Engineering 32(1993)第2092頁, 参照)。これらの材料は、ボロメータ型赤外線センサとして重要な性質の一つである比抵抗の温度変化率が大きいという特性を満たしている。特に、二酸化バナジウム(VO_2)は、約 70°C 以下では、図4のグラフに示すように、他の酸化物と比較して大きいため、ボロメータ型赤外線センサに用いるには優れた材料である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、酸化チタン(TiO_x)薄膜は比抵抗が $0.01\Omega\text{cm}$ とボロメータ材料としては適当な値であるが抵抗の温度変化率(TCR)は $-0.2\%/K$ と小さいという問題点がある。

【0004】一方、図4から、スパッタ法で作製した二酸化バナジウム(VO_2)薄膜の室温での比抵抗は約 $10\Omega\text{cm}$ 、室温でのTCRは約 -3.5% である。これはボロメータ材料としては非常に優れた特性を有している。

【0005】しかしながら、二酸化バナジウム(VO_2)は、約 70°C で金属-半導体転移が起こるため高温領域で使用するボロメータ型赤外線センサ材料としては不適當である。この転移は、結晶の構造変化によるものであって、変形を伴うことが知られている(光石:エレクトロセラミックス(1974)第44頁, 参照)。二酸化バナジウム(VO_2)は、定温相においては V^{4+}

2

が2個ずつ対をなした単斜晶系で半導体的性質を、高温相においては V^{4+} が等間隔にC軸方向に並んだルチル構造(正方晶系)で金属的性質を示す。図5に図4に示した二酸化バナジウム(VO_2)の低温相におけるX線回折パターンを示す。このパターンは、JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard)カードにおける43-1051のパターンによく一致する。

【0006】したがって、二酸化バナジウム(VO_2)をボロメータ型赤外線センサに用いると、約 70°C 以下では問題ないが、それ以上の温度では使用できない。また、転移点において、構造変化による体積変化を伴うため、約 70°C 以上までを対象とした温度サイクル試験を行うと、クラックや剥離の原因となり、信頼性が低くなるという問題点が生じる。

【0007】そこで、本発明の技術的課題は、酸化バナジウムの中で二酸化バナジウム(VO_2)と同程度の比抵抗の温度変化率を有し、かつ氷点下温度から 100°C を超える温度範囲まで結晶構造の変化を伴わない、つまり金属-半導体転移を起こさない酸化バナジウム薄膜をボロメータ型赤外線センサ用材料として用いることによりクラックも剥離も起こさず、かつ 100°C 以上の高温まで使用できる酸化バナジウム薄膜とそれを用いたボロメータ型赤外線センサとを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、ボロメータ型赤外線センサに用いる酸化バナジウム薄膜において、前記酸化バナジウムを VO_x と表したときに x の範囲が $1.875 < x < 2.0$ を満たすことを特徴とする酸化バナジウム薄膜が得られる。

【0009】また、本発明によれば、前記酸化バナジウム薄膜において、 $-30^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ の範囲において、金属-半導体転移を伴わず、かつ $-1\%/K$ を超える 25°C での比抵抗の温度変化率を備えていることを特徴とする酸化バナジウム薄膜が得られる。

【0010】さらに、本発明によれば、前記したうちのいずれかの酸化バナジウム薄膜を半導体基板上に形成してなることを特徴とするボロメータ型赤外線センサが得られる。

【0011】ここで、本発明を更に具体的に説明する。本発明における酸化バナジウム薄膜は、X線回折によって調べるとJCPDSカードにおける31-1438の二酸化バナジウム(VO_2)に一致する。しかしこれは、先の図4及び図5に示した二酸化バナジウム(VO_2)とは明らかに異なるものである。一般に、酸化バナジウムは、不定比酸化物となり得るので、本発明における酸化バナジウムは、JCPDSカードには「二酸化バナジウム」と示されているが、本発明における酸化バナジウムを VO_x と表したときの x は二酸化バナジウムにおける2からは若干外れている可能性がある。しかし、酸化バナジウムで $x = 1.875$ (V_8O_{15})の場合は

3

二酸化バナジウムの結晶構造、比抵抗の温度特性とは明らかに異なるマグネリ相と呼ばれる相として知られているので、 x の値はこれよりも大きいことは確かである。

【0012】また、本発明における酸化バナジウム薄膜の還元処理条件よりも高い温度(450℃)で還元処理を行った場合には、 V_2O_3 単相膜となる。反対に低い温度(350℃)で還元処理を行った場合には、典型的な VO_2 (JCPDS 43-1051)が現れることから、本発明における酸化バナジウムを VO_x と表したときに x の値は2よりも小さいと推定される。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

【0014】本発明の実施の一形態による酸化バナジウム薄膜を以下の方法によって製造した。

【0015】まず、シリコン(Si)のウエハ(100面)上に、熱酸化膜を200nm形成し、その(Si/SiO₂基板)上に酸化バナジウム薄膜をゾルゲル法またはスパッタ法で100nm形成し、さらに拡散炉で酸素を流しながら450℃で1時間熱処理することによって五酸化バナジウム(V_2O_5)薄膜を得た。形成した V_2O_5 膜を拡散炉中でアルゴン-水素混合ガス(水素30%)を0.5l/min流しながら400℃で8時間還元処理を行った。還元された酸化バナジウム薄膜の同定のためにX線回折を行った。図1は得られた酸化バナジウム薄膜のX線回折パターンを示している。

【0016】次に、還元処理によって得られた酸化バナジウム薄膜の表面に、銀ペーストで電極を形成し、これを恒温槽に入れて槽内の温度を-30℃~130℃まで変化させながら4端子法で薄膜の抵抗値の温度依存性を求めた。

【0017】図2は、この酸化バナジウム薄膜の抵抗値の温度依存性を示している。図2に示すように、-30℃~130℃の温度範囲で単調に増加する傾向を示している。

【0018】また、高温X線回折装置によって室温から200℃での酸化バナジウム薄膜の回折パターンを測定し、結晶構造の変化を調べた。その結果を図3に示す。

【0019】次に、図1乃至図3を参照しながら、製造された本発明の実施の一形態による酸化バナジウム薄膜について説明する。また、先に述べた図4及び図5は二酸化バナジウム薄膜のX線回折パターンおよび抵抗の温度特性の文献値を示しているが比較のために参照する。

【0020】図1から明らかなように、本発明の実施の一形態による酸化バナジウム薄膜は、室温での比抵抗が約0.2Ωcm、抵抗の温度変化率(TCR)は-1.6%/Kであった。一方、図4からスパッタ法で作製した比較例に係る二酸化バナジウム(VO_2)薄膜の室温での比抵抗は約10Ωcm、室温でのTCRは約-3.5%であることがわかる。しかし、図4から、 VO_2 薄

4

膜では65℃付近に金属-半導体転移があり、抵抗が約3桁変化している。

【0021】一方、図2から本発明の実施の一形態における酸化バナジウム薄膜は、-30℃から130℃まで金属-半導体転移に伴う比抵抗の急激な変化は現れていない。また、図3からは、200℃では他のピークが現れているものの20℃~150℃まで回折ピークに図5と差がないことがわかる。

【0022】したがって、本発明の実施の一形態における酸化バナジウム薄膜は、JCPDS 31-1438からは VO_2 とされているが、70℃付近に金属-半導体転移を有する VO_2 薄膜とは明らかに異なるといえる。

【0023】また、図2に表した本発明の実施の一形態における酸化バナジウム薄膜は、 VO_2 薄膜よりも比抵抗はおよそ2桁小さいもののTCRは近い値になっている。また、ボロメータ型赤外線センサ材料によく使用される酸化チタン(TiO_x)薄膜におけるTCRと比較してもおよそ1桁大きい。さらに、-30℃から130℃という幅広い温度範囲で急激な比抵抗の変化がなくTCRが直線的に変化する。

【0024】以上、説明したように、本発明の実施の一形態における酸化バナジウム薄膜は、Si/SiO₂基板上に作製した厚さ約100nmの酸化バナジウム薄膜において、-25℃~130℃の範囲で金属-半導体転移を伴わずかつ25℃での比抵抗が0.2Ωcm、および室温での比抵抗の温度変化率が-1.6%/Kという値が得られた。これによってボロメータ型赤外線センサ、特に氷点下温度から100℃以上で使用でき、かつ高温での信頼性に優れた材料を得ることができる。

【0025】また、本発明の実施の一形態における酸化バナジウム薄膜は、酸化数が未同定であるものの優れたボロメータ型赤外線センサ材料であるといえる。

【0026】

【発明の効果】以上説明したように、本発明においては、酸化バナジウムの中で二酸化バナジウム(VO_2)と同程度の比抵抗の温度変化率を有し、かつ氷点下温度から100℃を超える温度範囲まで結晶構造の変化を伴わない、つまり金属-半導体転移を起こさない酸化バナジウム薄膜をボロメータ型赤外線センサ用材料として用いることによりクラックも剥離も起こさず、かつ100℃以上の高温まで使用できる酸化バナジウム薄膜とそれを用いたボロメータ型赤外線センサとを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の一形態における酸化バナジウム薄膜の室温におけるX線回折パターンである。参考のために VO_2 (JCPDS 43-1058, 31-1438)、マグネリ相(V_8O_{15})(JCPDS 18-1448)のピーク位置を示した。

【図2】本発明の実施の一形態における酸化バナジウム

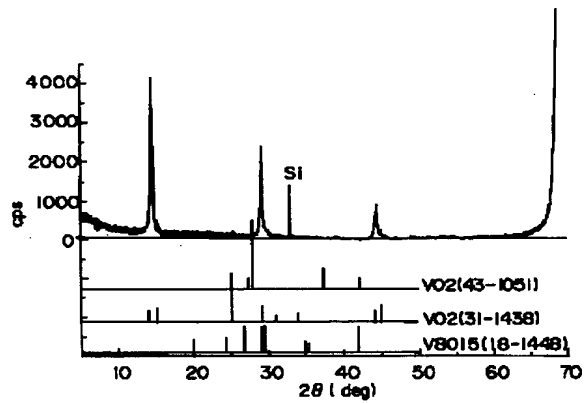
5

薄膜の比抵抗の温度特性を示す図である。

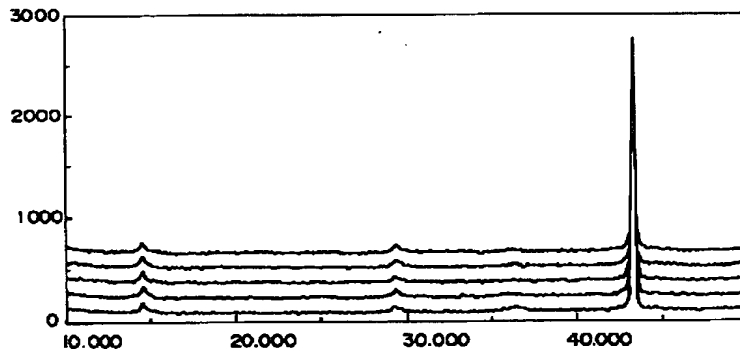
【図3】本発明の実施の一形態における酸化バナジウム薄膜の20℃～200℃におけるX線回折パターンである。

【図4】従来の70℃付近に金属-半導体転移を有する

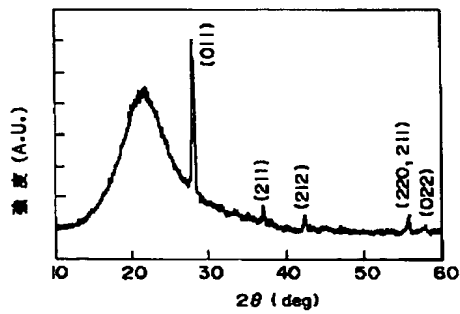
【図1】



【図3】



【図5】

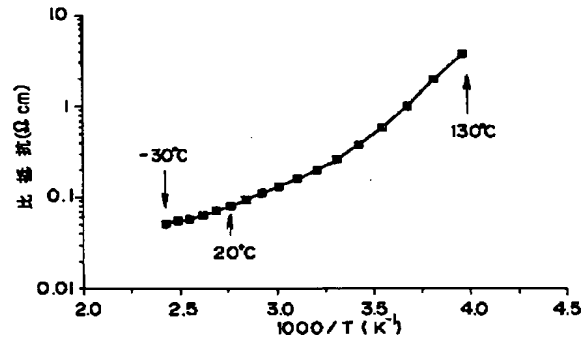


6

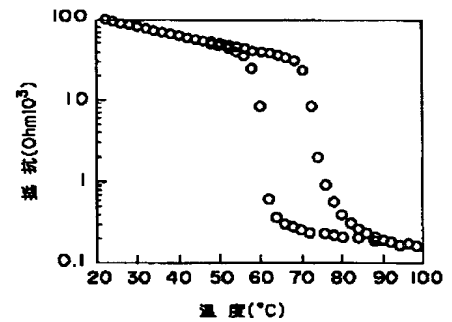
VO₂ 薄膜の比抵抗の温度特性（文献値）を示す図である。

【図5】比較のための図4のVO₂ 薄膜のX線回折パターンを示す図（文献値）である。

【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 森 透
東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株
式会社内

(72)発明者 小田 直樹
東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株
式会社内